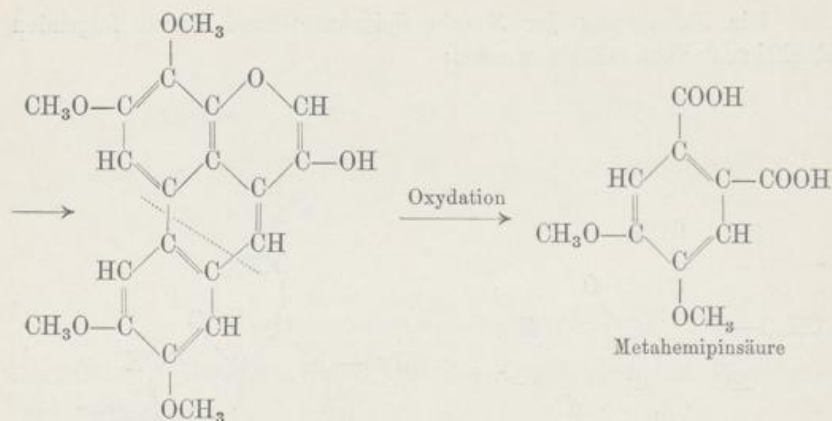




Radix Rubiae.

Rubia tinctorum L. — Rubiaceae — Coffeoideae — Galieae.

Bestandteile¹⁾: Ruberythrinsäure, Alizarin, Rubiadinglukosid, Purpurin-glukosid, Purpurin, Purpuroxanthin, Purpuroxanthinkarbonsäure, Pseudopurpurin.

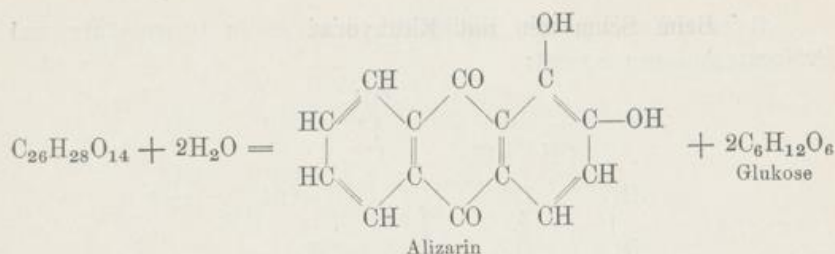
— *Ruberythrinsäure*²⁾, $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$ (Rubiansäure), kristallisiert in zitronengelben Nadeln, welche bei 258—260° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser. In konzentrierter Schwefelsäure und in Alkalien löst sie sich mit roter Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Ruberythrinsäure zerlegt in Alizarin und Glukose³⁾:

¹⁾ Vgl. Rupe, Chemiedernatürl. Farbstoffe, S. 210. Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chem. V. (1896) 819. Meyer-Jacobson, Organ. Chem., Leipzig 1903 II, 2, S. 557.

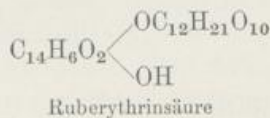
Die früher beschriebenen Bestandteile des Krapps wie Rubiacin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiacinsäure, Rubirethrin, Verantin waren nicht einheitliche Substanzen. Rubichlorsäure (Chlorogenin) und Chlororubin sind noch wenig aufgeklärte Körper.

²⁾ Schunck, A. 66 (1848) 176; 81 (1852) 336; Journ. f. prakt. Chem. 67 (1855) 154. Rochleder, A. 80 (1851) 324; 82 (1852) 205. Higgin, Journ. f. prakt. Chem. 46 (1848) 1. Gräbe und Liebermann, A. Suppl. 7 (1870) 296. Liebermann und Bergami, B. 20 (1887) 2241; Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. 65 (1894) 182.

³⁾ Durch Hefe wird Ruberythrinsäure nicht gespalten, wohl aber durch ein in der Krappwurzel enthaltenes Ferment (Erythrozym).



Man nimmt an, daß der Zucker in der Ruberythrinsäure als Diose vorhanden ist, so daß dem Glukosid wahrscheinlich die Formel

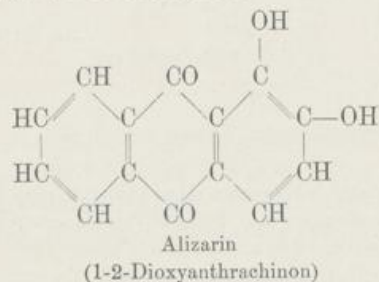


zukommt.

Mit Essigsäureanhydrid bildet es eine, in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 230° kristallisierende, Octoacetylverbindung.

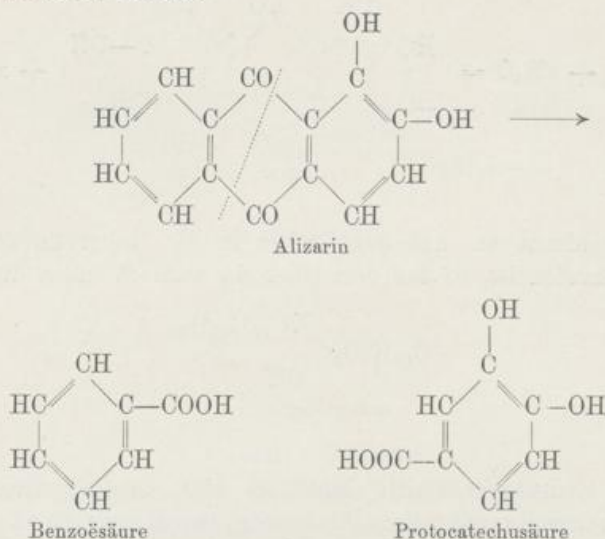
Alizarin¹⁾, $C_{14}H_8O_4$, bildet bräunlich-gelbe, glänzende Prismen oder Schuppen und sublimiert in roten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 289–290°. Es löst sich sehr wenig in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin. In Alkalien ist es leicht löslich, die konzentrierten Lösungen sind tief purpurrot, im auffallenden Licht rein blau, durch Verdünnen geht die Farbe in Blauviolett über. Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als blaue Niederschläge.

Alizarin besitzt die Konstitution:

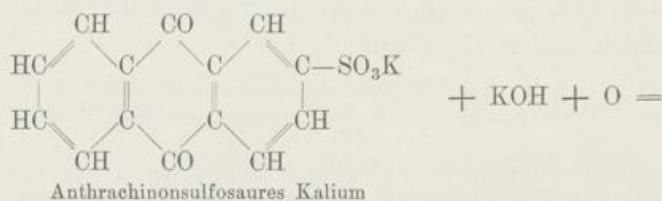


¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. 34 (1827) 225. Auerbach, Das Anthracen, Braunschweig 1880. Gnehm, Die Anthracenfarbstoffe, Braunschweig 1897.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Benzoëssäure und Protocatechusäure zerlegt:



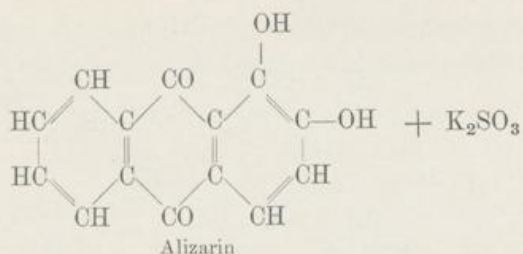
Synthetisch kann Alizarin gewonnen werden aus Dichlor- oder Dibromanthrachinon mit Kalilauge oder durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure auf 140¹⁾. Technisch wird Alizarin dargestellt durch Verschmelzen der Anthrachinonmonosulfosäure²⁾ mit Alkali unter Zusatz von Kaliumchlorat als Oxydationsmittel:



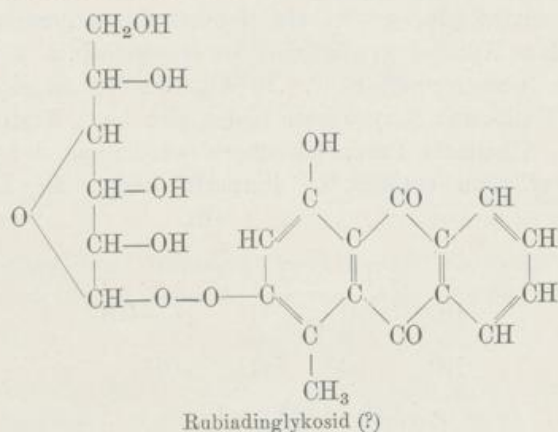
¹⁾ Daneben entsteht das isomere Hystazarin, das bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200—205° zum großen Teil in Alizarin umgelagert wird. (Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Chemie 1903 II, 2, 563.)

Bei Verwendung der Disulfosäure entsteht Trioxyanthrachinon. Das aus Monosulfosäure dargestellte Alizarin wird als „Alizarin mit Blaustich“ bezeichnet, das, viel Trioxyanthrachinon enthaltende Alizarin bildet die Gelbstich-Marke.

²⁾ Gräbe und Liebermann, B. 1 (1868) 49; 2 (1869) 14, 332, 505; 3 (1870) 359; A. Suppl. 7 (1870) 300.



*Rubiadinglukosid*¹⁾, $C_{21}H_{20}O_9$, kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche, unter Zersetzung, bei 270° schmelzen. Es ist schwer löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und Äther. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Pentaacetylderivat, das in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° kristallisiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Rubiadin und Glukose. Als wahrscheinliche Konstitution ist die Formel

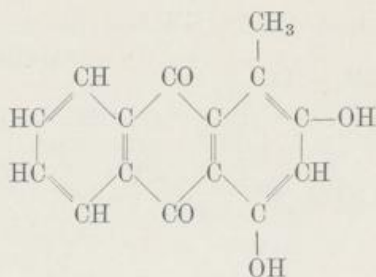


angenommen worden.

Rubiadin, $C_{15}H_{10}O_4$, bildet gelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 290° , welche sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol lösen und in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Kalkwasser unlöslich sind. Die Konstitution des Rubiadins entspricht vielleicht der Formel²⁾:

¹⁾ Schunck und Marchlewski, Journ. chem. soc. 63 (1893) 969, 1137; 65 (1894) 182; A. 278 (1894) 354.

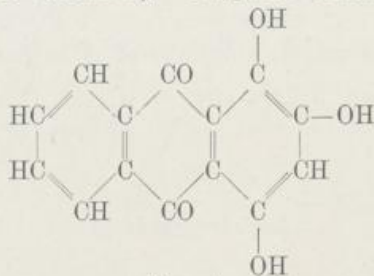
²⁾ Nach seinem Verhalten ist das Rubiadin als Homologes des Purpuroxanthins aufzufassen. Da es bei der Oxydation Phtalsäure liefert, muß die Methylgruppe



Rubiadin (?)

*Purpurin*glukosid ist bis jetzt noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden, da es sehr unbeständig ist. In Lösung kann es erhalten werden durch Extraktion des Krapps mit einer verdünnten, etwas salzsäurehaltigen Lösung von schwefliger Säure. Beim Erwärmen der Lösung auf 50—60° zersetzt sich das Glukosid und es scheidet sich Purpurin ab.

— *Purpurin*¹⁾, C₁₄H₈O₅, kristallisiert aus wässrigem Alkohol in langen orangefarbenen Nadeln, welche ein Molekül Kristallwasser enthalten. Aus absolutem Alkohol kristallisiert es wasserfrei in kleinen, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 256°. In Alkalien löst es sich mit roter Farbe, mit Kalk- und Barytwasser bilden sich beim Erhitzen purpurrote Salze. Alkalische Purpurinlösungen werden an der Luft durch spontane Oxydation entfärbt²⁾. Purpurin besitzt die Konstitution:



Purpurin

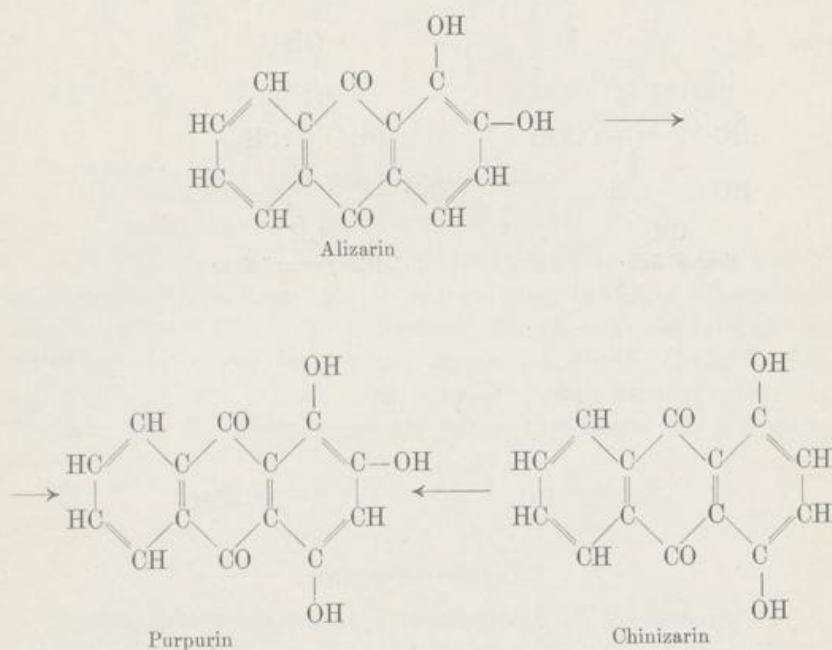
1,2,4-Trioxanthrachinon

in dem hydroxylierten Kerne sich befinden. Mit dem, durch Kondensation von Benzoësäure und Dioxyparatolylsäure erhaltenen, 2-Methylpurpuroxanthin ist Rubiadin nicht identisch.

¹⁾ Robiquet und Colin, Ann. chim. phys. **34** (1827) 225. Runge, Journ. f. prakt. Chem. **5** (1835) 363. Debus, A. **66** (1848) 357; **86** (1851) 117. Wolff und Strecker, A. **75** (1850) 20. De Lalande, Compt. rend. **79** (1874) 669. Schunck und Römer, B. **10** (1877) 550.

²⁾ Vogel, B. **10** (1877) 692.

Es kann dargestellt werden durch Oxydation von Alizarin oder von Chinizarin mit Braunstein und Schwefelsäure,

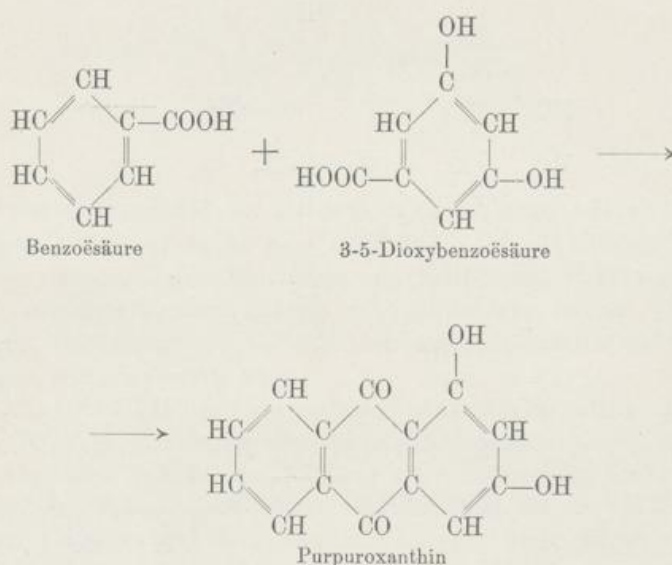


durch Kochen von Purpuroxanthin mit Kalilauge unter Luftzutritt, sowie durch Verschmelzen der Alizarinpurpursulfosäure mit Alkalien.

*Purpuroxanthin*¹⁾, $C_{14}H_8O_4$ (Xanthopurpurin), kristallisiert in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 262°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Barytwasser. Es löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab. Die Alkalisalze sind in Wasser mit roter Farbe löslich. Durch Kochen der alkalischen Lösung an der Luft geht Purpuroxanthin in Purpurin über. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure.

¹⁾ Schützenberger und Schiffert, Bull. soc. chim. [2] 4 (1865) 12. Rosenstiehl, Compt. rend. 79 (1874) 764; Ann. chim. phys. [5] 18 (1879) 224. Liebermann und Fischer, B. 8 (1875) 974. Plath, B. 9 (1876) 1204; 10 (1877) 614.

Purpuroxanthin besitzt die Struktur eines 1-3-Dioxyanthrachinons und kann synthetisch¹⁾ dargestellt werden durch Erhitzen von 3-5-Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure:



Es kann ferner dargestellt werden durch Reduktion des Purpurins mit Jodphosphor und Wasser oder mit alkalischer Zinnchlorürlösung²⁾.

*Purpuroxanthinkarbonsäure*³⁾, $C_{15}H_8O_6$ (Munjistin), bildet goldgelbe, bei 231° schmelzende Blättchen, welche sich wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Purpuroxanthinkarbonsäure mit gelber Farbe, in Alkalien und Ammoniak mit roter Farbe. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Purpuroxanthin und Kohlensäure.

Die Konstitution entspricht einer der beiden Formeln:

¹⁾ Noah, **B. 19** (1886) 332; **A. 240** (1887) 265.

²⁾ Liebermann, **A. 183** (1876) 214.

³⁾ Schunck und Römer, **B. 10** (1877) 172, 790. Plath, **B. 10** (1877) 616. Stenhouse, **A. 130** (1864) 325. Perkin und Hummel, *Journ. chem. soc.* **63** (1893) 1157. Schunck und Marchlewski, *Journ. chem. soc.* **63** (1893) 969, 1137; **65** (1894) 182.